

**ZUR KENNTNIS NEUER KOHLENOXID-
KOMPLEXE DES KOBALTS**

von

Klaus-Dieter SchwarzmicHEL

aus

Brünn

1969

1970 № 122

ZUR KENNTNIS NEUER KOHLENOXID- KOMPLEXE DES KOBALTS

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt
von
Klaus-Dieter Schwarzmichel
aus
Brünn

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 2. Dezember 1969

Dekan: Universitätsprofessor Dr. F. Tichy

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen.

Meiner lieben Mutter
und meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Inhaltsverzeichnis

A)	<u>Allgemeiner Teil</u>	Seite
	Einleitung.....	1
I)	Über neue Reaktionen des π -Cyclopentadienyl-kobalt-dicarbonyls.....	6
	1) Umsetzung von π -C ₅ H ₅ Co(CO) ₂ mit zwei- und dreizähligen N- und P-Liganden.....	6
	2) Umsetzung von π -C ₅ H ₅ Co(CO) ₂ mit Natrium-hexamethyldisilazan.....	11
II)	Über neue Reaktionen des Co ₂ (CO) ₄ (DP) ₂ (DP = 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan).....	16
	1) Umsetzung von Co ₂ (CO) ₄ (DP) ₂ mit den Metallen der 2. Nebengruppe und mit SnCl ₂	16
	2) Umsetzung von Co ₂ (CO) ₄ (DP) ₂ mit Dicyan.....	23
III)	Darstellung und Eigenschaften neuer Cycloheptatrien- bzw. Cyclooctatetraen-kobalt-kohlenoxid-Komplexe.....	25
	1) Umsetzung von Co ₂ (CO) ₈ mit Cycloheptatrien (C ₇ H ₈) bzw. Cyclooctatetraen (C ₈ H ₈).....	29
	2) Umsetzung von Cycloheptatrien-dikobalt-pentacarbonyl C ₇ H ₈ Co ₂ (CO) ₅ bzw. Cyclooctatetraen-dikobalt-pentacarbonyl C ₈ H ₈ Co ₂ (CO) ₅ mit N- und P-Liganden.....	32
IV)	Diskussion der IR-Spektren.....	35
B)	<u>Experimenteller Teil</u>	
I)	Arbeitsmethodik.....	41
II)	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	43

III) Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit 2,2',2''-Tripyridyl (tripy) und 1,10-Phenanthrolin (phen).....	45
1) Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit tripy.....	45
2) Oxidation von $\text{tripyCo}(\text{CO})_2$ zu $\text{JCo}(\text{CO})_2\text{tripy}$	45
3) Reduktion von $\text{tripyCo}(\text{CO})_2$ mit Natriumamalgam zu $\text{Na}[\text{tripyCo}(\text{CO})_2]$	46
4) Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit phen.....	47
IV) Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit Natrium-hexamethyl- disilazan.....	47
V) Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ mit Quecksilber, Cadmium und SnCl_2	48
1) Darstellung von $\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$	48
2) Darstellung von $\text{CdCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$	49
3) Darstellung von $\text{Cl}_2\text{SnCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$	49
VI) Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ mit $(\text{CN})_2$	50
VII) Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Cycloheptatrien C_7H_8 bzw. Cyclooctatetraen C_8H_8	51
1) Darstellung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$	51
2) Darstellung von $\text{C}_8\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$	51
VIII) Umsetzung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$ und $\text{C}_8\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$ mit tripy und TP (TP = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)äthan).....	52
1) Darstellung von $\text{tripyCo}_2(\text{CO})_5$	52
2) Darstellung von $\text{TPCo}_2(\text{CO})_5$	53
IX) Umsetzung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$ und $\text{C}_8\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$ mit bipy, phen und DP. (DP = 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan)....	53
<u>Zusammenfassung</u>	55

ALLGEMEINER TEIL

Wie zahlreiche Arbeiten der letzten Jahre zeigten, vermag sich Dikobalt-octacarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit komplexen Liganden

1) unter Valenzdisproportionierung und

2) unter Substitution umsetzen.

Welche der beiden Reaktionen nun erfolgt, hängt außer von der Art des Komplexbildners auch vom Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur ab.

Im allgemeinen bewirken solche Liganden Valenzdisproportionierung, die sich durch starke Donor- und relativ geringe Acceptor-eigenschaften auszeichnen, also vornehmlich N- und O-Basen sowie Isonitrile.

N-Liganden, wie NH_3 , aliphatische und aromatische Amine sowie N-Heterocyclen reagieren mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu Verbindungen der allgemeinen Formeln

$[\text{CoL}_6] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ L = einzähniger Ligand

$[\text{CoD}_3] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ D = zweizähniger Ligand

$[\text{CoT}_2] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ T = dreizähniger Ligand

L = NH_3 ^{1,2)}, Methylamin³⁾, Dimethylamin⁴⁾, Pyridin^{4,5,6)}

D = Äthylendiamin³⁾, o- und p-Phenylendiamin⁷⁾

T = Diäthylendiamin⁷⁾, 2,2',2"-Tripyridyl⁸⁾

1) W.Hieber, J.Sedlmeier u. W.Abeck, Chem. Ber. 86, 700 (1953).

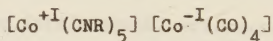
2) W.Hieber u. H.Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 232, 17 (1937).

3) W.Hieber u. J.Sedlmeier, Chem. Ber. 87, 25 (1954).

4) H.W.Sternberg, J.Wender, R.A.Friedel u. M.Orchin, J. Amer. chem. Soc. 75, 3148 (1953).

In gleicher Weise verlaufen auch die Disproportionierungen mit Nitrilen (z.B. Aceto- und Benzo-nitril), sowie mit O-Basen (z.B. H_2O , Alkohole, Äther, Ketone).

Isonitrile nehmen bei den Reaktionen mit $Co_2(CO)_8$ eine gewisse Sonderstellung ein, indem hierbei nicht, wie sonst üblich, hexakoordinierte $Co(+II)$ - sondern Penta-isonitril-Kobalt(+I)-Kationen gebildet werden. Die so erhaltenen Verbindungen besitzen die allgemeine Zusammensetzung



(RNC = Methyl-^{9,10}, Phenyl-⁹) und p-Tolylisonitril¹⁰)

Während also bei den Umsetzungen von $Co_2(CO)_8$ mit Liganden, die starke Donor- und geringe Acceptoreigenschaften aufweisen, im allgemeinen Valenzdisproportionierung erfolgt, sind für erfolgreiche Substitutionsreaktionen solche Liganden Voraussetzung, die über gute Acceptoreigenschaften verfügen, wie sie Phosphine, Arsine, Stibine, aber auch Alkene und Alkine besitzen.

-
- 5) W. Hieber, F. Mühlbauer u. E.A. Ehmann, Chem. Ber. 65, 1090 (1932).
 - 6) W.F. Edgell, C. Magee u. G. Gallup, J. Amer. chem. Soc. 78, 4185 (1956).
 - 7) W. Hieber u. R. Wiesboeck, Chem. Ber. 91, 1146 (1958).
 - 8) W. Aquila, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1964.
 - 9) W. Hieber u. E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. 262, 344 (1950).
 - 10) W. Hieber u. J. Sedlmeier, Chem. Ber. 87, 789 (1954).
 - 11) T.S. Piper, F.A. Cotton u. G. Wilkinson, J. inorg. nucl. Chem. 1, 164 (1955).
 - 12) E.O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforschg., 10b, 355 (1955).

So stellten Piper, Cotton und Wilkinson¹¹⁾ durch Einwirkung von Cyclopentadien auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ das monomere $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ her, das gleichzeitig auch von Fischer und Jira¹²⁾ erhalten werden konnte. Ebenfalls unter Bildung von-meist dimeren-Dicarbonylverbindungen verlaufen die Umsetzungen mit einer Reihe von Dienen, wie Cyclohexadien (1,3)^{13,14)}, Norbornadien¹³⁾ oder Dimethylbutadien¹⁵⁾. Dagegen reagieren Alkine mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ fast immer unter Bildung von Dikobalthexacarbonyl-alkin-Verbindungen des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ (L = Acetylen¹⁵⁾, Butin¹⁵⁾, Pentin¹⁷⁾, Isopropenyl-acetylen¹⁶⁾, Hexin-(3)¹⁵⁾, Octadiin-(1,7)¹⁶⁾, Phenylacetylen^{16,18)}, Diphenylacetylen¹⁵⁾, Butin-(2)-diol(1,4)¹⁶⁾).

Bei der Einwirkung von Phosphinen, Arsinen und Stibinen auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erfolgt ebenfalls CO-Substitution unter Bildung von Verbindungen des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ (L = PPh_3 ¹⁹⁾, AsPh_3 ¹⁹⁾, SbPh_3 ¹⁹⁾, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ¹⁹⁾, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ¹⁹⁾).

Bei diesen Verbindungen werden maximal 2 CO-Gruppen durch die betreffenden einzähnigen Liganden L ersetzt. Es ist also nicht möglich, mehr als 2 Mol CO/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu substituieren, auch dann nicht, wenn man die Liganden im Überschuß verwendet.

Versuche mit zweizähnigen Liganden, die in letzter Zeit beschrieben wurden, führen ebenfalls wieder zu Monosubstitutionsprodukten bzw. es erfolgt Valenzdisproportionierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

13) G.Winkhaus u. G.Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 602.

14) W.Fröhlich, Dissert. Universität München 1961.

15) H.W.Sternberg u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 76, 1457 (1956).

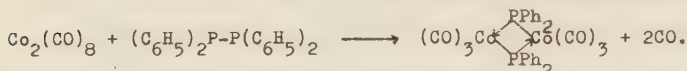
16) H.Greenfield u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 78, 120 (1956).

17) R.Markby u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 80, 6529 (1958).

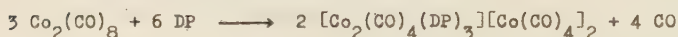
18) O.Vohler, Chem. Ber. 91, 1161 (1958).

19) W.Hieber u. W.Freyer, Chem. Ber. 93, 462 (1960).

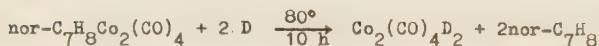
So reagiert 1,1,2,2-Tetraphenyldiphosphin unter Aufspaltung der P-P-Bindung zu einer dimeren Tricarbonylverbindung des Kobalts, in der die CO-Brücken durch Phosphinbrücken ersetzt sind²⁰⁾:



Nach Sacco²¹⁾ erfolgt bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 1,2-Bis-(diphenylphosphin)äthan dagegen Valenzdisproportionierung nach



Somit ist es charakteristisch, daß auch mit zweizähligen Phosphinen jeweils nur 2 Mol CO/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ substituiert werden können. Nachdem es nicht möglich ist im Dikobaltoctacarbonyl mehr als insgesamt 2 CO-Gruppen durch N- oder P-Liganden zu substituieren, versuchten H.Behrens u. W.Aquila²²⁾ den Verbindungstyp $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{D}]_2$ [D = 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan(DP), 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)äthan(TP), 2,2'-Bipyridyl(bipy), 1,10-Phenanthrolin(phen)] auf dem Umwege über das nor- $\text{C}_7\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_4$ (nor- C_7H_8 = Norbornadien ) darzustellen.

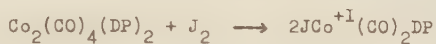


Besonders gründlich untersucht ist die Diphosphin-Verbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ (DP = 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan, bei der die zweikernige Struktur sowohl durch Molekulargewichtsbestimmung als auch durch IR-spektroskopische Untersuchung nachgewiesen werden konnte.

20) R.G.Hayter, J. Amer. chem. Soc. 86, 823 (1964).

21) A.Sacco, Gazz. chim. ital. 93, 698 (1963).

Durch Oxidation von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ mit Jod erhält man in quantitativer Ausbeute das pentakoordinierte, trigonal-bipyramidale $\text{JCo}(\text{CO})_2\text{DP}$ gemäß:



I) Über neue Reaktionen des π -Cyclopentadienyl-kobalt-dicarbonyls

1) Umsetzung von π -C₅H₅Co(CO)₂ mit zwei- und dreizähligen N- und P-Liganden

Wie eingangs erwähnt, läßt sich das monomere π -C₅H₅Co(CO)₂ direkt aus [Co(CO)₄]₂ und Cyclopentadien C₅H₆ unter H₂-Entwicklung darstellen¹¹⁾. Die gleiche Verbindung erhält man auch durch Hochdrucksynthese aus Kobaltocen (π -C₅H₅)₂Co und CO bei höherer Temperatur¹²⁾.

Wie R.B.King²³⁾ zeigen konnte, läßt sich diese Verbindung mit Jod zum Jodokomplex gemäß,



oxidieren, in dem das Metall die formale Oxidationszahl +3 aufweist. Da durch die relativ hohe Ladung des Metalls die d π -p π -Rückgabebindung vermindert wird, kann das CO leicht durch Liganden, wie Pyridin oder Triphenylphosphin bzw. bipy oder phen, ausgetauscht werden, nicht aber der C₅H₅-Rest:



Nachdem es H.Behrens u. W.Aquila²⁴⁾ schon vor längerer Zeit gelang, durch Umsetzung von [π -C₅H₅Fe(CO)₂]₂ mit 2,2',2''-Tripyridyl(=tripy) gemäß,

23) R.B.King, Inorg. Chem. 5, 82 (1966).

24) H.Behrens u. W.Aquila, Z. Naturforschg., 22b, 454 (1967).



erstmal ein Trisubstitutionsprodukt des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ darzustellen, lag es nahe auch das Verhalten des einkernigen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ gegenüber dem dreizähligen Liganden tripy zu untersuchen, zumal hier bei Annahme eines analogen Reaktionsverlaufes eine paramagnetische Verbindung entstehen müßte.

Tatsächlich konnte bei der Einwirkung von tripy auf $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ bei 160° in Benzol entsprechend,



eine tiefschwarze, kristalline, mäßig luftempfindliche, nur in stark polaren Solventien lösliche Substanz isoliert werden, die sich auf Grund der analytischen Zusammensetzung als 2,2',2"-Tripyridyl-kobalt-dicarbonyl erweist.

Das IR-Spektrum des $\text{tripyCo}(\text{CO})_2$ zeigt im Bereich endständiger CO-Gruppen im wesentlichen eine intensive Bande (1891cm^{-1} sst, fest KBr; 1897cm^{-1} sst, Lsg. Acetonitril). Außerdem erscheint im Feststoffspektrum bei 2007cm^{-1} eine Bande sehr geringer Intensität.

Berücksichtigt man noch den gefundenen Paramagnetismus von 1,65 B. M., was einem ungepaarten Elektron entspricht, so kann für das $\text{tripyCo}(\text{CO})_2$ ein Strukturmodell der Symmetriepunktgruppe C_{2v} mit axialer Position der CO-Moleküle und äquatorialer Anordnung des tripy-Liganden angenommen werden.

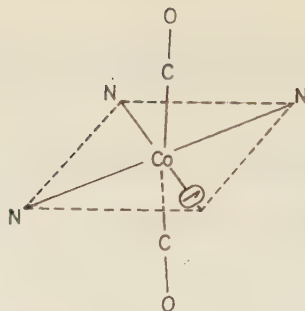


Abb. 1: Strukturmodell von tripyCo(CO)_2

Punktgruppe C_{2v}

Die intensive Bande wäre damit einer B_1 -, die sehr schwache dagegen einer A_1 -Schwingung zuzuordnen. Das Strukturmodell leitet sich formal von einem Oktaeder ab, dessen 6. Koordinationsstelle von einem ungepaarten Elektron besetzt ist. Durch die damit verbundenen Abstossungseffekte von bindenden und nichtbindenden Elektronen, werden die sterischen Voraussetzungen für einen äquatorialen Einbau des tripy-Liganden erbracht.

Auf Grund des Paramagnetismus sollte eine Oxidation des tripyCo(CO)_2 mit Jod besonders begünstigt sein. Tatsächlich setzt sich tripyCo(CO)_2 schon bei Raumtemperatur mit Jod in benzolischer Lösung um:



Das IR-Spektrum der Jodverbindung ist im Bereich endständiger CO-Gruppen praktisch mit demjenigen des tripyCo(CO)_2 zu vergleichen: ($\nu_{\text{CO}} 1895\text{cm}^{-1}$ ist (B_1), Lsg. CH_3CN). Die sehr schwach ausgeprägt zu erwartende A_1 -Bande kann indessen nicht beobachtet werden. Nachdem für $\text{JCo(CO)}_2\text{tripy}$ ein Magnetismus von 2,72 B. M. gemessen wurde, liegt ein pseudooktaedrischer high spin d^8 Komplex vor mit

axialer Anordnung der CO-Gruppen.

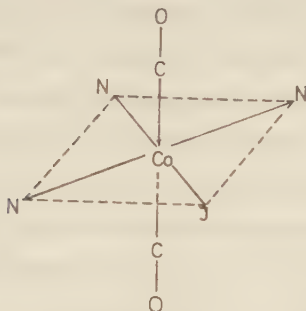
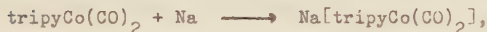


Abb. 2: Strukturmodell von $\text{JCo(CO)}_2\text{tripy}$

Punktgruppe C_{2v}

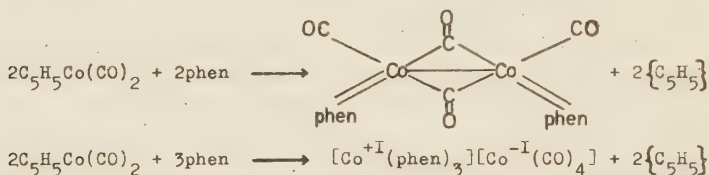
Bei der Reduktion von tripyCo(CO)_2 mit Natriumamalgam in THF entsprechend,



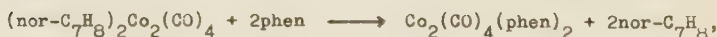
erhält man eine tiefdunkelblaue, äußerst luftempfindliche Lösung, aus der man durch Fällen mit Petroläther das blauschwarze, diamagnetische $\text{Na}[\text{tripyCo(CO)}_2]$ isolieren kann. Bemerkenswert erscheint jedoch, daß dieses Anion mit großvolumigen Kationen, wie $[\text{Ni(phen)}_3]^{2+}$, nicht ausgefällt werden kann. Das IR-Spektrum (Lsg. in THF) weist im 5μ -Bereich ebenfalls nur eine intensive Bande auf, welche gegenüber derjenigen des neutralen tripyCo(CO)_2 kaum verschoben ist. Es muß daher angenommen werden, daß die Ladung im Sinne eines Charge-transfer-Komplexes vorwiegend auf den tripy-Liganden konzentriert ist und somit nur mehr einen geringfügigen Einfluß auf die Lage der CO-Frequenzen ausübt.

Nachdem es gelungen war, das Cyclopentadienylanion im $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)}_2$ durch den dreizähligen Stickstoffliganden tripy zu ersetzen, wurden entsprechende Versuche auch mit dem dreizähligen Phosphinliganden

TP (=1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)äthan) durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, daß es selbst unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen nicht möglich ist, die dem tripyCo(CO)_2 analoge Verbindung TPCo(CO)_2 darzustellen. Schließlich wurde auch noch das Verhalten von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)}_2$ gegenüber zweizähligen N- und P-Liganden, wie bipy, phen und DP untersucht. Während die Umsetzung mit bipy und DP selbst bei sehr hohen Temperaturen zu keinem Erfolg führten, erhält man mit phen bei 80° in Benzol ein Verbindungsgemisch, das aus schwarzem $[\text{Co(CO)}_2\text{phen}]_2$ und gelbgrünem $[\text{Co(phen)}_3][\text{Co(CO)}_4]$ besteht:



Da ersteres beim Waschen mit THF in Lösung geht, bleibt das kristalline $[\text{Co(CO)}_2\text{phen}]_2$ zurück. Das IR-Spektrum des Disproportionierungsproduktes zeigt eine für das $[\text{Co(CO)}_4]^-$ -Anion charakteristische C-O Absorption bei 1880cm^{-1} ; dagegen erweist sich das $[\text{Co(CO)}_2\text{phen}]_2$ analytisch und IR-spektroskopisch als völlig identisch mit der gleichen Verbindung, die H. Behrens u. W. Aquila²²⁾ bereits früher gemäß,



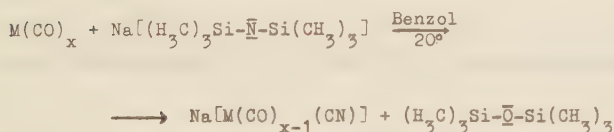
erhalten haben.

Im Gegensatz zum $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)}_2$ reagiert die phosphinsubstituierte Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCOP}\phi_3$ weder mit zweizähligen noch mit dreizähligen N- oder P-Liganden.

2) Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)}_2$ mit Natrium-hexamethyl-disilazan

In den meisten Metall-kohlenoxid-Komplexen lassen sich die CO-Gruppen durch eine Vielzahl anderer Donorsysteme ganz oder teilweise substituieren. Dagegen sind Reaktionen, bei denen der Sauerstoff des Kohlenoxids unter Beibehaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung ersetzt wird, nur in einigen Fällen bekannt. So gelingt zum Beispiel der Austausch des Carbonylsauerstoffs gegen ^{18}O , wenn man ^{18}O -haltige Basen auf kationische Carbonylkomplexe einwirken läßt²⁵⁾.

Im Rahmen ihrer Untersuchungen auf dem Gebiet der Siliciumchemie fanden U.Wannagat u. H.Seiffert²⁶⁾, daß bei der Umsetzung von Fe(CO)_5 bzw. Ni(CO)_4 mit dem Natrium-Salz des Hexamethyl-disilazans ("Na-silazid") im Sinne der Gleichung:



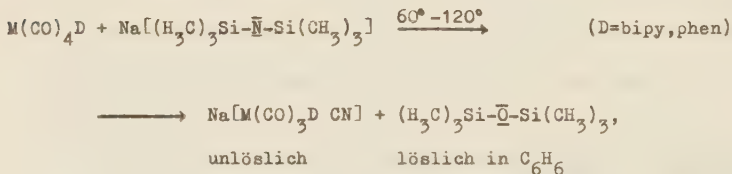
durch Umwandlung der Si-N-Si-Brücke in eine Si-O-Si-Brücke eine CO- in eine CN^- -Gruppe überführt wird. Daher ist diese Methode, bei der ein Sauerstoffatom durch ein isoelektronisches N^- ersetzt wird, zur präparativen Darstellung von Cyano-carbonylmetallaten besonders geeignet. Da sowohl die Ausgangsverbindung als auch das entstehende Hexamethyl-disiloxan in Lösung bleiben, können die in Benzol schwerlöslichen Cyano-carbonylmetallate

25) E.L.Muetterties, Inorg. Chem. **4**, 1841 (1965).

26) U.Wannagat u. H.Seiffert, Angew. Chem. **77**, 457 (1965).

$\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}]$ bzw. $\text{Na}[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{CN}]$, die sich vom $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ durch Ersatz einer CO- durch eine CN^- -Gruppe ableiten, leicht abgetrennt werden. Mit Hilfe dieser eleganten Methode gelang es R.B.King²⁷⁾ die Cyano-pentacarbonyl-metallate(0) der Zusammensetzung $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in größeren Ausbeuten rein darzustellen, die bisher nur unter einem erheblichen experimentellen Aufwand durch Oxidation der zweikernigen Carbonyl-metallate $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ mit einer wässrigen Alkalicyanidlösung bzw. der einkernigen Carbonyl-metallate $[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$ mit JCN oder $(\text{CN})_2$, erhalten werden konnten^{28, 29)}.

H.Behrens und H.Knöchel³⁰⁾ wendeten dieselbe Methode auf substituierte Carbonyle der VI. Nebengruppe an und konnten vom $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_4\text{phen}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ausgehend, im Sinne der folgenden Gleichung,



die 2,2'-Bipyridyl bzw. 1,10-Phenanthrolin-cyano-tricarbonyl-metallate $[\text{M}(\text{CO})_3\text{bipyCN}]^-$ bzw. $[\text{M}(\text{CO})_3\text{phenCN}]^-$ darstellen. Schließlich untersuchte H.Brunner³¹⁾ auch das Verhalten der

27) R.B.King, Inorg. Chem. **6**, 25 (1967).

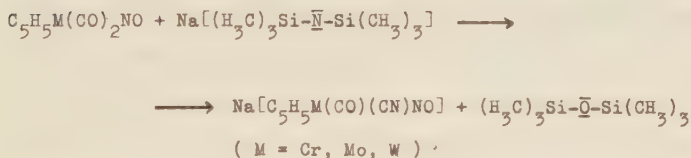
28) H.Behrens u. J.Köhler, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 51 (1959).

29) H.Behrens u. J.Köhler, Z. Naturforschg. **14b**, 463 (1959).

30) H.Knöchel, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1968).

31) H.Brunner, Chem. Ber. **102**, 305 (1969).

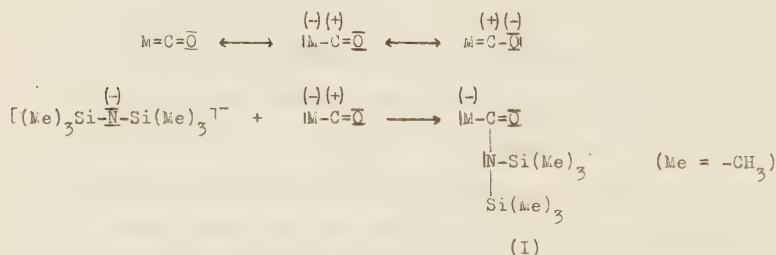
Cyclopentadienyl-dicarbonyl-nitrosyl-Komplexe der 6.Nebengruppe $C_5H_5M(CO)_2NO$ ($M = Cr, Mo, W$) gegenüber Natrium-hexamethyldisilazan mit dem Ziel, den Sauerstoff in der NO^+ -Gruppe durch N^- zu ersetzen und auf diesem Wege zu neuen N_2 -Komplexen zu gelangen. Die Versuche ergaben jedoch, daß hierbei weder ein Angriff auf den C_5H_5 -Rest, noch auf die Nitrosyl-Gruppe erfolgt, sondern ein CO-Molekül in ein CN^- -Anion umgewandelt wird und somit ein Cyclopentadienyl-Derivat mit je einer CN^- -, CO- und NO^+ -Gruppe entsteht:



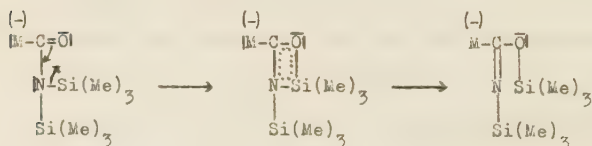
Nachdem es C.E.Coffey³²⁾ nicht möglich war, durch Umsetzung von $C_5H_5Co(CO)_2$ mit KCN in Methanol durch CO-Substitution analysenreines $[C_5H_5CoCOCN]^-$ zu erhalten, wurde versucht dieses Anion aus $C_5H_5Co(CO)_2$ und Na-silazid in Benzol bei 40° und 12-stündiger Reaktionsdauer darzustellen. Hierbei konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß tatsächlich das gewünschte $[C_5H_5CoCOCN]^-$ gebildet wird, das man zur analytischen und IR-spektroskopischen Charakterisierung als schwerlösliches Tris-(1,10-Phenanthrolin)-nickel-Salz ausfällt. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um das gleiche Anion, das C.E.Coffey³²⁾ bereits früher auf anderem Wege erhalten hatte. Ein Vergleich

32) C.E.Coffey, J. inorg. nuclear Chem. 25, 179 (1963).

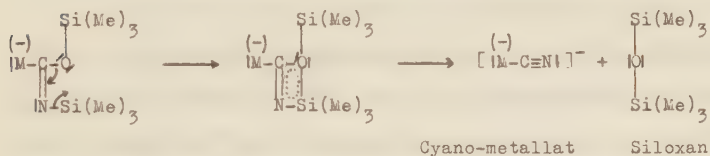
ist wegen des Fehlens IR-spektroskopischer Daten jedoch nicht möglich. $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCOCN}]_2$, zeigt den Paramagnetismus von 2,64 B. M., der ausschließlich dem Kation (2 ungepaarte Elektronen) zukommt, so daß das Anion eindeutig diamagnetisch ist. Das IR-Spektrum zeigt unter anderem folgende zwei charakteristische Absorptionsbanden: $\nu(\text{C-N}) = 2018 \text{ cm}^{-1}$ m, und $\nu(\text{C-O}) = 1885 \text{ cm}^{-1}$ sst, (fest/KBr). Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde dann auch das $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCOP}\emptyset_3$ mit Na-silazid in C_6H_6 umgesetzt. Hierbei erfolgt eine Abspaltung des P-Liganden, so daß die Isolierung eines einheitlichen Produktes nicht gelingt. U. Wannagat und H. Seiffert²⁶⁾, sowie R. B. King²⁷⁾ haben bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung von Na-silazid auf die einkernigen Carbonyle der ersten 18er-Periode keinerlei Reaktionsmechanismus angegeben. Es dürfte jedoch keinem Zweifel unterliegen, daß der primäre Schritt dieser Reaktionen auf einem nucleophilen Angriff des Silazid-Anions auf eine der Resonanzformen des Carbonyls beruht³⁰⁾.



Der aktivierte Komplex (I) ist instabil und lagert sich unter Wanderung der $[(\text{Me})_3\text{Si}]^-$ -Gruppe im Sinne des folgenden Schemas um:



Hierbei erfolgt Umhybridisierung am C- und N-Atom. Dieser Schritt wäre auch mit der Wanderung eines Siliconium-Ions $(\text{Me})_3\text{Si}^+$ formulierbar; er ist jedoch unwahrscheinlich, da Siliconium-Ionen sehr instabil und bis jetzt noch nicht sicher bekannt sind. Nochmalige Wanderung eines $[(\text{Me})_3\text{Si}]^-$ -Anions führt zum Cyano-carbonylmetallat:



II) Über neue Reaktionen des $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ ($\text{DP} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphin)äthan}$)

1) Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ mit den Metallen der 2. Nebengruppe und mit SnCl_2

In den letzten Jahren fand ein Reaktionstyp, den man als "insertion reaction" bezeichnet, speziell auch in der Komplexchemie zunehmend mehr Beachtung. Hierunter versteht man die Einschubung einer Verbindung oder auch eines Metalls (Zn, Cd, Hg) zwischen eine Metall-Metall- oder eine Metall-Nichtmetall-Bindung. So konnten z.B. B.F.Bonati und G.Wilkinson³³⁾ aus dem dimeren Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ und SnCl_2 die Verbindung $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ mit einer Fe-Sn-Fe-Bindung darstellen.

D.J.Patmore und W.A.G.Graham^{34,35)} übertrugen diesen Reaktionstyp mit SnCl_2 oder InBr auch auf andere Carbonyle der ersten 18-er Periode. So erhielten sie mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gemäß,



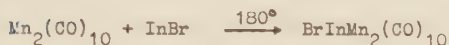
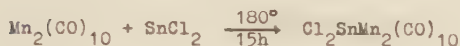
Verbindungen mit Co-Sn-Co- bzw. Co-In-Co-Bindungen.

33) F.Bonati u. G.Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1964, 179.

34) D.J.Patmore u. W.A.G.Graham, Inorg. Chem. 5, 1405 (1966).

35) I.Hoyano, D.J.Patmore u. W.A.G.Graham, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 201 (1968).

In der gleichen Weise entstehen aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und SnCl_2 bzw. InBr in organischen Lösungsmitteln Verbindungen mit Mn-Sn-Mn- bzw. Mn-In-Mn-Verknüpfungen:



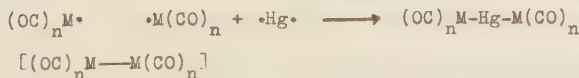
Nachdem solche Einschleibungsreaktionen zunächst nur mit Neutralkomplexen, wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, durchgeführt worden waren, gelang es J.K.Ruff³⁶⁾, auch anionische Komplexe, speziell die Dekacarbonyl-dimetallate des Chroms und Wolframs mit SnJ_2 und GeJ_2 umzusetzen,



(M = Cr, W; M' = Sn, Ge)

wobei in der gleichen Weise die genannten Moleküle zwischen die Cr-Cr- bzw. W-W-Bindungen eingeschoben werden.

Nachdem die Metalle der 2. Nebengruppe die Elektronenkonfiguration $d^{10}s^2$ aufweisen, erscheinen diese in besonderem Maße für "insertion reactions" gegenüber zweikernigen Metallcarbonylen bzw. Carbonylmethylaten geeignet, was aus dem folgenden Schema ersichtlich ist:



36) J.K.Ruff, Inorg. Chem. 6, 2080 (1967).

Diesem Gesichtspunkt folgend, gelang es vor kurzem H.Behrens und D.Uhlig³⁷⁾ aus $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ und Hg in THF bei 120° und nach vierwöchiger Reaktionszeit im Sinne der Gleichung,



Dinatrium-quecksilber-dekacarbonyl-dichromat mit einer linearen Cr-Hg-Cr-Bindung darzustellen.

Im Gegensatz zur Chromverbindung bereitet die Darstellung der entsprechenden Molybdän- und Wolframderivate allerdings erhebliche Schwierigkeiten.

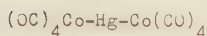
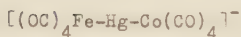
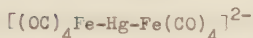
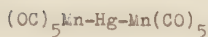
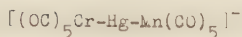
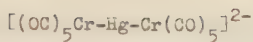
Aus dem IR- bzw. Ramanspektrum ergibt sich, daß im $[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion D_{4d} -Symmetrie vorliegt. So findet man im IR-Spektrum drei scharfe Absorptionen im Bereich endständiger CO-Gruppen und im Ramanspektrum eine intensive Bande bei 155cm^{-1} , die der symmetrischen Cr-Hg-Cr-Valenzschwingung zugeschrieben werden kann. Das $[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion ist isoelektronisch mit dem von W.Hieber und W.Schropp³⁸⁾ aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und Hg dargestellten $\text{HgMn}_2(\text{CO})_{10}$, in dem ebenfalls eine lineare Mn-Hg-Mn-Verbindung vorliegt.

Nachdem H.Behrens und D.Feilner³⁹⁾ in der Lage waren, auch das Quecksilber-octacarbonyl-diferrat-Anion $[\text{HgFe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ zugänglich zu machen, kann die folgende isoelektronische Reihe von Quecksilber-metallcarbonylen bzw. Quecksilber-carbonylmetallaten bei den 3d-Metallen aufgestellt werden:

37) D.Uhlig, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1969.

38) W.Hieber u. W.Schropp, Chem. Ber. 93, 455 (1960).

39) H.Behrens u. D.Feilner, unveröffentlichte Ergebnisse.



Während die gemischten Typen wie $[(OC)_5Cr-Hg-Mn(CO)_5]^{-}$ und $[(OC)_4Fe-Hg-Co(CO)_4]^{-}$ mit Cr-Hg-Mn bzw. Fe-Hg-Co-Bindung noch nicht bekannt sind, konnte das Quecksilber-dicobalt-octacarbonyl vor mehr als 25 Jahren bereits von W.Hieber und U.Teller⁴⁰⁾ aus $Co_2(CO)_8$ und Quecksilber, also durch "insertion reaction",



bzw. auch durch Totalsynthese aus Kobalt und Quecksilber unter CO-Druck bei erhöhter Temperatur dargestellt werden.

Im übrigen gelang es J.M.Burlitsch⁴¹⁾ im Falle des Mangans, und W.Hieber und Mitarbeiter⁴⁰⁾ im Falle des Kobalts, auch die analogen Verbindungen mit Zn und Cd mit linearen Mn-Zn-Mn- bzw. Mn-Cd-Mn- und Co-Zn-Co- bzw. Co-Cd-Co-Bindungen auf ähnlichen Wegen zugänglich zu machen.

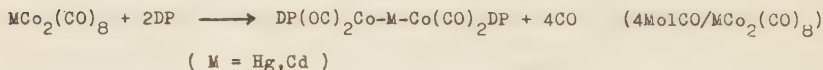
40) W.Hieber u. U.Teller, Z. anorg. Chem. **43**, 249 (1942).

41) J.M.Burlitsch, Chem. Com. **1968**, 887.

Im Anschluß an diese Reaktionen lag es nahe, entsprechende Versuche auch mit substituierten Kobaltcarbonylen durchzuführen. Da das $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ (DP = 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan), wie dargelegt (S. 4), in seinem Bau dem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entspricht, von dem es sich durch Ersatz von insgesamt 4 endständigen CO-Gruppen durch den zweizähnigen Phosphinliganden ableitet, wurde diese Verbindung ebenfalls mit Quecksilber und Cadmium bei 120° in THF umgesetzt. Nach 3 Tagen entstehen in quantitativen Ausbeuten die gelben Verbindungen $\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ und $\text{CdCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$, die in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind:



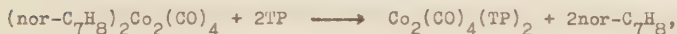
Wie aus analytischen und IR-spektroskopischen Befunden hervorgeht, sind die erhaltenen Komplexe mit den von H. Behrens und W. Aquila²²⁾ aus $\text{HgCo}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{CdCo}_2(\text{CO})_8$ durch direkte CO-Substitution mit DP synthetisierten Verbindungen,



völlig identisch, d. h. es liegen auch hier in beiden Fällen auf Grund der IR- und Ramanspektren lineare Co-Hg-Co- bzw. Co-Cd-Co-Bindungen vor. Der einzige Unterschied besteht nur in der Farbe der Hg-Verbindung. Der durch "insertion reaction" entstehende Komplex ist gelb, während die durch CO-Substitution gebildete Verbindung orange gefärbt ist. Dies hängt zweifelsohne nur mit dem unterschiedlichen Verteilungsgrad zusammen.

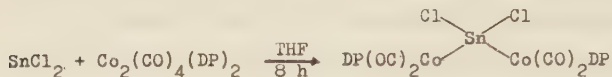
Wie die CO-Substitutionen von $\text{CdCo}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{HgCo}_2(\text{CO})_8$ durch DP, bei denen genau 2 Mol CO/g-AtomCo eliminiert werden, verlaufen auch die Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ mit Hg bzw. Cd quantitativ. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß die endständigen Kohlenoxidgruppen im $\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ in trans-Position zueinander stehen (Punktgruppe C_{2h}), während die Ausgangsverbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ cis-konfiguriert ist.

Nachdem H.Behrens und W.Aquila²²⁾ durch Umsetzung von $(\text{nor-C}_7\text{H}_8)_2\text{Co}_2(\text{CO})_4$ mit dem dreizähligen Phosphinliganden TP(= 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethyl)äthan), der in diesem Falle zweizählig fungiert nach,



den ebenfalls CO-verbrückten Komplex $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{TP})_2$ darstellen konnten, wurde weiterhin die Frage geprüft, ob dieser, wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$, ebenfalls in der Lage ist, mit Hg bzw. Cd eine "insertion reaction" einzugehen. Alle diesbezüglichen Versuche bei Temperaturen bis 160°C und mehrtägigen Reaktionszeiten, führten jedoch zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Wenn auch bei der Reaktion mit Quecksilber kleine Anteile einer dunkelgelben Verbindung erhalten werden konnten, deren IR-Spektrum keinerlei CO-Brücken mehr zeigte, so war es nicht möglich, dieselbe analysenrein darzustellen. Dies ist deswegen nicht ganz verständlich, nachdem H.Behrens und W.Aquila²²⁾ $\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{TP})_2$ durch CO-Substitution von $\text{HgCo}_2(\text{CO})_8$ unter Eliminierung von 2 Mol CO/gAtom Co ohne Schwierigkeiten erhalten konnten.

Besonders leicht geht das $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ eine "insertion reaction" mit SnCl_2 ein, die, wie die Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, bereits bei Raumtemperatur abläuft:



Im orangegefärbten $\text{Cl}_2\text{SnCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$, das bisher in der Literatur noch nicht beschrieben ist, liegt eine gewinkelte Co-Sn-Co-Bindung mit sp^3 hybridisiertem Zinn vor. Die Verbindung ist in Benzol, THF, Aceton sowie CH_2Cl_2 recht gut löslich, in aliphatischen und cycloaliphatischen Solventien dagegen praktisch unlöslich. Leitfähigkeitsmessungen in Aceton sprechen für den Nicht-elektrolytcharakter der Verbindung, deren Zusammensetzung auch durch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung im Benzol bestätigt werden konnte.

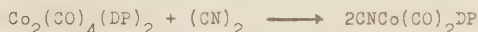
2) Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ mit Dicyan

Wie in der Einleitung (S. 5) dargelegt wurde, läßt sich $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ leicht durch eine benzolische Jodlösung zum trigonal-bipyramidal strukturierten $\text{JCo}(\text{CO})_2\text{DP}$ oxidieren, in dem eine kovalente Co-J-Bindung vorliegt. Für die Darstellung des entsprechenden Cyanokomplexes $\text{CNC}(\text{CO})_2\text{DP}$ müßten grundsätzlich 2 Wege möglich sein, nämlich

1) die Symproportionierungsreaktion von $\text{JCo}(\text{CO})_2\text{DP}$ mit JCN:

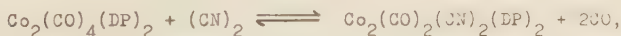


2) die Oxidation vom $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ mit $(\text{CN})_2$ an Stelle von Jod:



Während der erste Weg zu keinem Ziel führt, erfolgt nach der zweiten Methode zwar nicht die Bildung des erwarteten $\text{CNC}(\text{CO})_2\text{DP}$, sondern partielle CO-Substitution durch CN^- .

Bringt man nämlich $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ mit einem geringen Überschuß von $(\text{CN})_2$ in Benzol bei Raumtemperatur im Einschlußrohr zur Reaktion, so werden gemäß,



genau 2 Mol CO/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ freigesetzt. Hierfür ist allerdings Voraussetzung, daß das eliminierte CO von Zeit zu Zeit abgepumpt wird, da es sich bei dieser Umsetzung eindeutig um eine Gleichgewichtsreaktion handelt.

Von der schokoladenbraunen, feinkristallinen Verbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{DP})_2$ konnte keine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt werden, da sie in sämtlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Dagegen erbrachte die magnetische Messung nach Gouy den Nachweis, daß $\text{Co}_2(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{DP})_2$ diamagnetisch ist und das Kobalt somit die Oxidationszahl +I besitzt. Im Gegensatz zum $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ liegt in diesem Komplex daher auch keine Co-Co-Bindung vor.

Nachdem $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ grundsätzlich die gleiche Struktur wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ aufweist²²⁾, ist naturgemäß die Frage von besonderem Interesse, ob hierbei die endständigen oder die Brücken-CO-moleküle durch CN^- ersetzt werden.

Im IR-Spektrum fehlen die Brücken(C-O)-Frequenzen, an deren Stelle im Bereich von $2120\text{--}2220\text{cm}^{-1}$ zwei intensive Banden erscheinen, die eindeutig auf brückenbildende CN-Gruppen schließen lassen. Diese unterscheiden sich deswegen grundsätzlich von den CO-Brücken, da in diesen nicht nur eine metall-Kohlenstoff-, sondern, im Sinne der Verknüpfung $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$, auch eine Metall-Stickstoff-Bindung vorliegt. Derartige CN-Brücken liegen außer im $[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{CN}-\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ -Anion⁴²⁾ auch in den hochpolymeren Kettenstrukturen des AuCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$ und $\text{Cd}(\text{CN})_2$ vor, in denen die Metallatome ebenfalls über CN-Gruppen miteinander verbunden sind.

Durch die Synthese des $\text{Co}_2(\text{CO})_2(\text{DP})_2(\text{CN})_2$ ist es erstmalig gelungen ein Derivat des Kobaltcarbonyls darzustellen, bei dem insgesamt 6 Mol CO/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durch 2DP und zwei CN^- -Gruppen substituiert sind.

42) H. Behrens u. D. Herrmann, Z. Naturforsch. 21b, 1234 (1966).

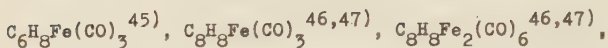
III) Darstellung und Eigenschaften neuer Cycloheptatrien- bzw.
Cyclooctatetraen-kobalt-kohlenoxid-Komplexe

In letzter Zeit hat sich für die Umsetzung von Di- bzw. Olefinen mit Metallcarbonylen UV-Anregung als sehr nützlich erwiesen. Der Mechanismus dieser photochemischen Substitutionsreaktionen wurde vor allem durch Untersuchungen von W. Strohmeier und Mitarbeitern^{43,44)} aufgeklärt. Danach geht das Metallcarbonyl durch Absorption eines Lichtquants primär in ein angeregtes über, das sehr kurzlebig ist und schnell unter Abspaltung einer CO-Gruppe zerfällt. Das dabei entstehende, sehr reaktive CO-ärmere Fragment weist eine Koordinationslücke auf, in die ein Olefin unter Ausbildung einer π -Bindung eintreten kann. Da die abgespaltenen Carbonylreste ebenfalls eine Donorfunktion ausüben können, empfiehlt es sich, den olefinischen Liganden in genügendem Überschuß zu verwenden und für eine Entfernung des Kohlenoxids aus der Reaktionsphase zu sorgen. Die Reaktionsbeschleunigung durch Zufuhr von Strahlungsenergie bietet in vielen Fällen erhebliche Vorteile. Vor allem wird eine zu hohe thermische Beanspruchung der reagierenden Substanzen vermieden, da durch Wahl eines geeigneten Solvens die Umsetzungstemperatur niedrig gehalten werden kann. Auch die Polymerisationsneigung der olefinischen Systeme wird auf diesem Wege zurückgedrängt, was für die Aufarbeitung ein wesentlicher Vorteil ist.

43) W. Strohmeier u. K. Gerlach, Chem. Ber. 94, 398 (1961).

44) W. Strohmeier u. D.v. Hobe, Chem. Ber. 94, 761 (1961).

Als Beispiele für die Anwendung der UV-Methode seien hier die Darstellung von



Isopren $\text{Fe}_2(\text{CO})_6^{48)}$ und $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Co}_2(\text{CO})_4^{49)}$ genannt.

(C_6H_8 =Cyclohexadien, C_8H_8 =Cyclooctatetraen, C_4H_6 =Butadien)

Die erste in der Literatur erwähnte Reaktion von Cycloheptatrien und einem Metallcarbonyl führte zum roten, diamagnetischen $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$. Der ursprünglich geäußerte Vorschlag für die Molekelgestalt des $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3^{50,51)}$ ging von der Vorstellung aus, daß das Cycloheptatrien als ein quasi-aromatisches System zu betrachten sei, wie es aus NMR- und UV-Messungen gefolgert worden war. Die 6 π -Elektronen sollten sich gleichmäßig über die 6 sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome verteilen, die annähernd in einer Ebene liegend angenommen wurden, während die Methylengruppe nach außen abgewinkelt gedacht war (Abb. 3).

45) R.D.Fischer, Dissert. Universität München 1961.

46) M.D.Rausch u. G.N.Schrauzer, Chem. and Ind. 1959, 957.

47) A.Nakamura u. N.Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan 32, 881 (1959).

48) R.B.King, T.A.Manuel u. F.G.A.Stone, J. inorg. nuclear Chem. 1961, Vol. 16, 233.

49) E.O.Fischer, P.Kuzel u. H.P.Fritz, Z. Naturforschg. 16b, 138 (1961).

50) E.W.Abel, M.A.Bennet u. G.Wilkinson, Proc. chem. Soc. (London) 1958, 152.

51) E.W.Abel, M.A.Bennet, R.Burton u. G.Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1958, 4559,

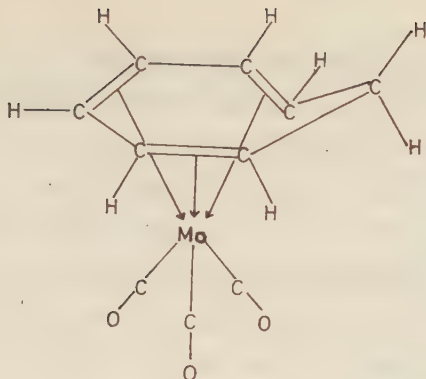


Abb. 3: $C_7H_8Mo(CO)_3$

Eine später durchgeführte röntgenographische Untersuchung⁵²⁾ konnte die ersten Annahmen zur Struktur des $C_7H_8Mo(CO)_3$ zu einem großen Teil bestätigen. Dem nahezu planaren Cycloheptatrien-Ring mit der abgespreizten CH_2 -Gruppe stehen die drei CO-Reste gegenüber, die annähernd eine trigonale Symmetrie in Bezug auf eine durch das Metallatom gelegte Achse aufweisen. Insgesamt zeigt die Auswertung dieser Messungen, daß das koordinativ gebundene Cycloheptatrien eher ein ungesättigtes als ein quasi-aromatisches System darstellt. Die Anordnung der Kohlenstoffatome ist so, wie man es für ein konjugiertes Trien, das über eine Methylengruppe zu einem Ring geschlossen ist, erwarten würde.

Die interessantesten Cyclooctatetraen-metall-Verbindungen sind unzweifelhaft die Cyclooctatetraen-eisen-carbonyle, über die erstmals 1959 berichtet wurde^{46,47,53)}. Auf Grund der Wannenform des Polyens wurde bei der Umsetzung mit $Fe(CO)_5$ ausschließlich

52) J.D.Dunitz u. P.Pauling, *Helv. chim. Acta* **43**, 2188 (1960).

53) T.A.Manuel u. EG.A.Stone, *Proc. chem. Soc. (London)* **1959**, 90.

die Bildung eines Zweikernkomplexes der Zusammensetzung $(\text{CO})_5\text{FeC}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ erwartet, dessen Existenz auch nach theoretischen Überlegungen von D.A.Brown⁵⁴⁾ vorauszusehen war. Überraschenderweise entsteht diese Verbindung bei Einhaltung eines Molverhältnisses $\text{Fe}(\text{CO})_5 : \text{C}_8\text{H}_8 = 2 : 1$ jedoch nur in geringer Ausbeute, während sich als Hauptprodukt einkerniges $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ bildet. Im zweikernigen Komplex fungiert das C_8H_8 zweimal zweizählig, in der einkernigen Verbindung dagegen nur zweizählig. Am Beispiel des $\text{C}_8\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ ⁵⁵⁾ konnte nachgewiesen werden, daß das Cyclo-octatetraen auch als dreizählig wirkender Ligand wirken kann (Abb. 4).

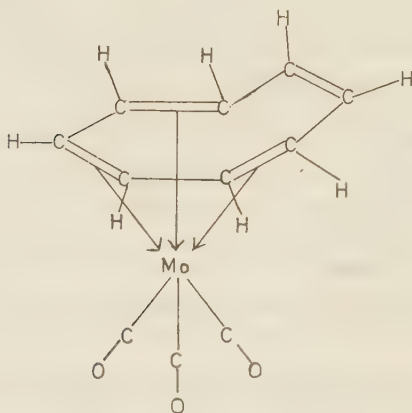


Abb. 4: $\text{C}_8\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$

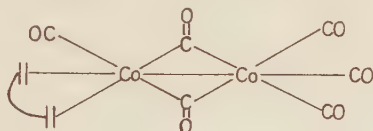
54) D.A.Brown, J. inorg. nuclear Chem. 1959, Vol. 10, 49.

55) F.G.A.Stone u. R.West, J. Organometal. Chem. 4, 380 (1966).

1) Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Cycloheptatrien (C_7H_8) bzw.

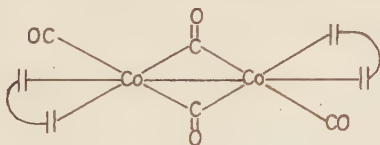
Cyclooctatetraen (C_8H_8)

Nachdem die Reaktionen des Molybdänhexacarbonyls und des Eisenpentacarbonyls mit Cycloheptatrien C_7H_8 bzw. Cyclooctatetraen C_8H_8 in der oben beschriebenen Weise ablaufen, war es von Interesse, auch das Reaktionsverhalten von Dikobaltoctacarbonyl gegenüber diesen Oligoolefinen kennen zu lernen, nachdem diesbezügliche Untersuchungen bisher noch recht lückenhaft sind. Im Gegensatz zu den oben erwähnten einkernigen Metallcarbonylen vermag das zweikernige $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit zweizähligen Liganden, sowohl monosubstituierte Komplexe des Typs



(Oligoolefin = 2,3-Dimethylbutadien¹³⁾, nor- C_7H_8 ^{13,56)})

als auch disubstituierte Verbindungen der Zusammensetzung



(Oligoolefin = C_4H_6 ⁴⁹⁾, Isopren⁵⁷⁾, 2,3-Dimethylbutadien¹³⁾, 1,3- C_6H_8 ^{13,56)}, nor- C_7H_8 ^{13,56)}, C_8H_{10} ⁵⁸⁾)

(C_4H_6 =Butadien, 1,3- C_6H_8 =1,3-Cyclohexadien, nor- C_7H_8 =Norbornadien, C_8H_{10} =1,3,5-Cyclooctatrien)

zu bilden. Die gleichen Möglichkeiten können grundsätzlich auch

56) G.Winkhaus u. G.Wilkinson, Chem. and Ind. 1960, 1083.

57) P.Kuzel, Dissert. Universität München 1962.

58) E.O.Fischer u. C.Palm, Z. Naturforschg. 14b, 598 (1959).

für die beiden Oligoolefine C_7H_8 und C_8H_8 diskutiert werden. Allerdings müssen in diesen Fällen noch weitere Varianten in Betracht gezogen werden, da diese Liganden ja nicht nur dreizählig, sondern auch zwei- bzw. einzählig fungieren können. Erwärmt man eine Lösung von $Co_2(CO)_8$ und C_7H_8 bzw. C_8H_8 in Ligroin unter Rückfluß und gleichzeitiger UV-Bestrahlung, so kristallisieren nach 2 Stunden die schwarzen Verbindungen $C_7H_8Co_2(CO)_5$ bzw. $C_8H_8Co_2(CO)_5$ aus, die bisher noch nicht in der Literatur beschrieben sind. Die diamagnetischen, an der Luft äußerst unbeständigen Verbindungen sind in aliphatischen und cycloaliphatischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Dagegen lösen sie sich gut in Benzol, Aceton, THF und CH_2Cl_2 . Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in C_6H_6 bestätigen die Zusammensetzung dieser Komplexe.

Da das IR-Spektrum C-O-Absorptionen sowohl für 2 Brücken-CO als auch für 3 endständige CO-Gruppen aufweist, kommt den beiden Verbindungen der in den Abb. 5 u. 6 wiedergegebene Bau zu. In beiden Fällen entstehen somit unsymmetrische Komplexe, bei denen nur an einem Kobaltatom 3 endständige CO-Gruppen substituiert werden. Darüber hinaus lassen sich diese Strukturen auch chemisch beweisen, wenn man die beiden Verbindungen mit zwei- und dreizähligen Liganden, wie bipy, phen oder TP umsetzt. Hierbei werden die Oligoolefine entweder vollständig oder partiell substituiert.

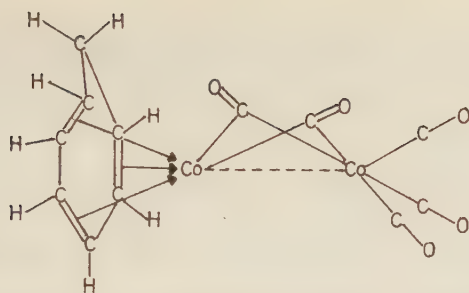


Abb. 5: $C_7H_8Co_2(CO)_5$

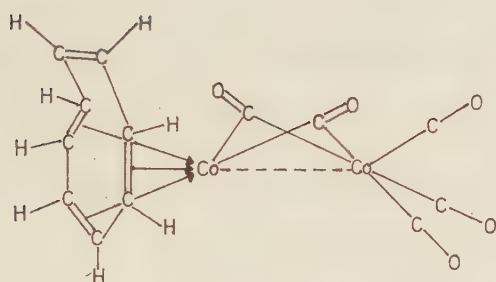
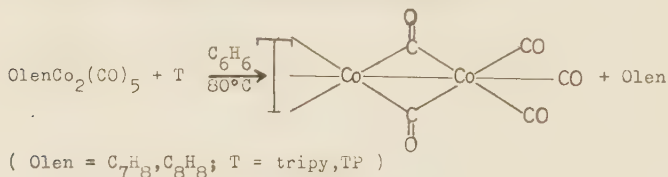


Abb. 6: $C_3H_3Co_2(CO)_5$

2) Umsetzung von Cycloheptatrien-dikobalt-pentacarbonyl- $C_7H_8Co_2(CO)_5$
bzw. Cyclooctatetraen-dikobalt-pentacarbonyl- $C_8H_8Co_2(CO)_5$ mit
N- und P-Liganden

Die Reaktionen von $C_7H_8Co_2(CO)_5$ bzw. $C_8H_8Co_2(CO)_5$ mit dem dreizähligen N-Liganden 2,2',2''-Tripyridyl(tripy) sowie dem ebenfalls dreizähligen P-Liganden 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethyl)äthan(1P) verlaufen, wie erwartet, unter Eliminierung der Oligoolefine. Setzt man nämlich $C_7H_8Co_2(CO)_5$ bzw. $C_8H_8Co_2(CO)_5$ mit tripy in Benzol bei $80^\circ C$ um, so erhält man nach 12 Stunden in quantitativen Ausbeuten schwarz glänzende Kristalle von $tripyCo_2(CO)_5$, die in allen Solventien praktisch unlöslich sind. Führt man die Reaktionen unter den gleichen Bedingungen an Stelle von tripy mit TP durch, so erhält man eine Lösung von $TPCo_2(CO)_5$ in Benzol, aus der sich mit Petroläther die feste kristallisierte Verbindung ausfällen läßt. Die Umsetzungen von $C_7H_8Co_2(CO)_5$ bzw. $C_8H_8Co_2(CO)_5$ mit tripy und TP lassen sich durch die folgende allgemeine Gleichung wiedergeben:

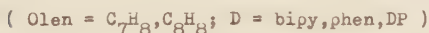
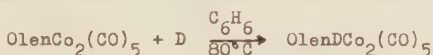


Die freigesetzten Oligoolefine werden bei diesen Versuchen gas-chromatographisch nachgewiesen.

Während sich vom $TPCo_2(CO)_5$ wegen der guten Löslichkeit in Benzol kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen durchführen lassen, ist dies beim $tripyCo_2(CO)_5$ wegen der Unlöslichkeit in sämtlichen Solventien nicht möglich. Aus den IR-Spektren in Verbindung mit dem beobachteten Diamagnetismus geht eindeutig hervor, daß die beiden

neuen Komplexe $\text{tripyCo}_2(\text{CO})_5$ und $\text{TPCo}_2(\text{CO})_5$ grundsätzlich die gleiche Struktur wie die beiden Ausgangsverbindungen besitzen. Das bedeutet also, daß nur ein Austausch der Oligoolefine gegen die dreizähligen N- bzw. P-Liganden stattfindet und die endständigen CO-Gruppen am zweiten Co-Atom nicht substituiert werden. Mit der Darstellung dieser beiden Verbindungen ist es erstmals gelungen, echte Trisubstitutionsprodukte des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit N- und P-Liganden zu erhalten.

Im Anschluß an diese Versuche war es dann weiterhin von Interesse, auch das Verhalten von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$ und $\text{C}_8\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$ gegenüber den zweizähligen Liganden bipy, phen und DP zu untersuchen. Nachdem bei den Reaktionen, die nach der allgemeinen Gleichung



verlaufen, kein CO freigesetzt wird, erfolgt auch hier wieder die Substitution nur an einem der beiden Co-Atome. In diesem Zusammenhang erhebt sich naturgemäß die Frage, wie weit die 3 endständigen Koordinationsstellen an diesem Co-Atom mit einem ein- oder zweizählig fungierenden Oligoolefin besetzt sind. Die in Benzol gut löslichen $\text{OlenDPCo}_2(\text{CO})_5$ -Komplexe bilden mit CH_3J keine quaternären Phosphoniumsalze, womit der chemische Beweis erbracht werden konnte, daß die Phosphoratome im DP koordinativ abgesättigt sind. Somit fungiert das DP in den genannten Verbindungen zweizählig, die Oligoolefine dagegen nur einzählig.

T A B E L L E 1:

Verbindung	Löslichkeit	Lösungsfarbe	Luftempfindlichkeit
$C_7H_8Co_2(CO)_5$	gut in C_6H_6 , THF Aceton, CS_2 , CH_2Cl_2	blaugrün	sehr groß
$C_8H_8Co_2(CO)_5$	gut in C_6H_6 , THF Aceton, CS_2 , CH_2Cl_2	braunschwarz	relativ gering
tripy $Co_2(CO)_5$	sehr schwerlöslich	-----	relativ gering
TPC $Co_2(CO)_5$	gut in C_6H_6 , Aceton Alkohol, THF, CS_2	braun	relativ gering
$C_7H_8bipyCo_2(CO)_5$	sehr schwerlöslich	-----	relativ gering
$C_7H_8phenCo_2(CO)_5$	sehr schwerlöslich	-----	relativ gering
$C_7H_8DPCo_2(CO)_5$	gut in C_6H_6 , Aceton Alkohol, THF	braun	relativ gering
$C_8H_8bipyCo_2(CO)_5$	sehr schwerlöslich	-----	sehr groß
$C_8H_8phenCo_2(CO)_5$	sehr schwerlöslich	-----	relativ gering
$C_8H_8DPCo_2(CO)_5$	gut in C_6H_6 , Aceton Alkohol, THF	braun	relativ gering

Da bei den gemischten Typen nur die DP-Verbindungen in Benzol sehr gut löslich sind, konnten nur von $C_7H_8DPCo_2(CO)_5$ bzw. $C_8H_8Co_2(CO)_5$ Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt werden. Die IR-Spektren sämtlicher Verbindungen sind im Bereich der Brücken-C-O sowie der endständigen C-O-Valenzschwingungen weitgehend ähnlich.

IV) Diskussion der IR-Spektren

1) IR-Spektren von $\text{CdCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$, $\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ und

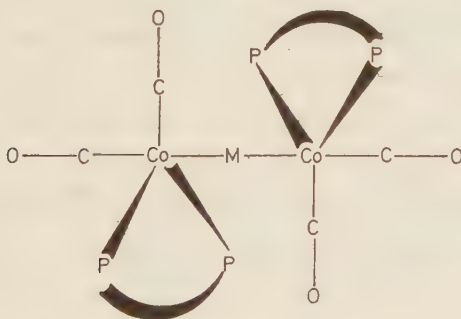
$\text{Cl}_2\text{SnCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ - $(\text{DP} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ (zu Kap. II.1)

Die durch Metalleinschiebung erhaltenen Komplexe $\text{CdCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ und $\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ sind dem Typ nach mit der schon vor längerer Zeit von H. Behrens und W. Aquila²²⁾ erhaltenen Quecksilberverbindung $\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ identisch. Die IR-Spektren (fest / KBr) zeigen nur zwei intensive Banden im 5μ -Bereich, welche bei Annahme von C_{2h} -Symmetrie den asymmetrischen C-O-Valenzschwingungen der axialen und äquatorialen CO-Gruppen zuzuordnen sind.

$(\text{CdCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2 : \nu(\text{C-O}) = 1924 \text{ st } (\text{B}_u); 1883 \text{ sst } (\text{B}_u)).$

$\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2 : \nu(\text{C-O}) = 1934 \text{ st } (\text{B}_u); 1895 \text{ sst } (\text{B}_u)).$ Die beiden

Komplexe können durch folgendes Strukturmodell veranschaulicht werden (Abb. 7):



(M = Cd, Hg)

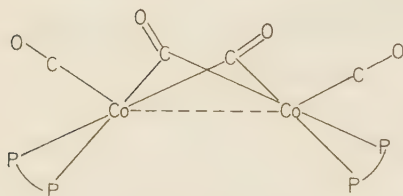
Punktgruppe C_{2h}

Abb. 7

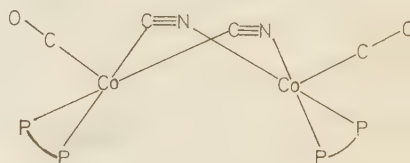
Infolge der pseudotetraedrischen Umgebung des Zinns im $\text{Cl}_2\text{SnCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ liegt im Gegensatz zu $\text{CdCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ bzw. $\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ keine lineare Kobalt-Metall-Kobalt-Bindung vor. Die im IR-Spektrum (fest / KBr) auftretenden 4 C-O-Absorptionen lassen sich damit zwangslös in Übereinstimmung bringen (2007 m-st, 1985 m, 1962 sst, 1932 st)

2) IR-Spektrum von $\text{Co}_2(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{DP})_2$ (zu Kap. II.2)

Für das $\text{Co}_2(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{DP})_2$ kommen grundsätzlich zwei Strukturmodelle in Frage, nämlich ein cis- und ein trans-Isomeres. Nachdem im IR-Spektrum zwei Absorptionsbanden im Bereich endständiger CO-Gruppen auftreten (2020 st (A_1), 1965 sst (B_2), fest in KBr), besitzt der Komplex, entsprechend der von n.Behrens und w.Aquila²²⁾ erhaltenen Verbindung cis-Konfiguration. Im Spektrum erscheinen außerdem zwei sehr kurzwellige (C-N)-Banden (2217 m (A_1), 2113 st (B_1), fest in KBr), die eindeutig auf eine Brückenfunktion des Liganden hinweisen. Der Verbindung kommt damit folgendes Strukturmodell zu (Abb. 8):



$\text{cis-Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$



$\text{cis-Co}_2(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{DP})_2$

Abb. 8

Im Vergleich zum $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ besitzt das Kobaltatom im $\text{Co}_2(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{DP})_2$ die Oxydationszahl +1. Dies hat zur Folge, daß die Lage der C-O-Valenzschwingungen im $\text{Co}_2(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{DP})_2$ nach höheren Frequenzen rückt.

3) IR-Spektren der Komplexe des Typs $\text{LCo}_2(\text{CO})_5$ ($\text{L} = \text{C}_7\text{H}_8, \text{C}_8\text{H}_8, \text{TP}, \text{tripy}$) und $\text{LL}'\text{Co}_2(\text{CO})_5$ ($\text{L} = \text{C}_7\text{H}_8, \text{C}_8\text{H}_8, \text{L}' = \text{bipy}, \text{phen}, \text{DP}$)
(Kap. III, 1, 2)

Die IR-Spektren des Typs $\text{LCo}_2(\text{CO})_5$ ($\text{L} = \text{C}_7\text{H}_8, \text{C}_8\text{H}_8, \text{TP} = \text{H}_3\text{C}-\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, $\text{tripy} = 2,2',2''\text{-Tripyridyl}$) und $\text{LL}'\text{Co}_2(\text{CO})_5$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_8, \text{C}_8\text{H}_8$; $\text{L}' = \text{bipy} = 2,2'\text{-Bipyridyl}$, $\text{phen} = 1,10\text{-Phenanthrolin}$, $\text{DP} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) zeigen, vor allem in Lösung (soweit sie löslich sind) im 5μ -Bereich 3 ausgeprägte Absorptionen, welche endständigen CO-Gruppen zugeordnet werden können. Weiterhin treten bei ca. 6μ stets zwei Banden auf, welche auf verbrücktes Kohlenoxid hinweisen. Nachdem sich nun alle hier genannten Verbindungen vom $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Punktgruppe C_{2v}) ableiten und auch durch Umsetzung dieses zweikernigen Carbonyls mit den betreffenden Liganden hervorgehen, sprechen die IR-Spektren eindeutig für eine einseitige Substitution. Die Theorie fordert nämlich für eine solche einseitige Substitution 3 endständige und 2 verbrückte C-O-Banden, da die C_{2v} -Symmetrie des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ aufgehoben ist. Damit kommt den Komplexen folgendes Strukturmodell zu (Abb. 9):

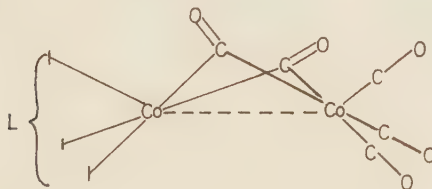


Abb. 9

Überraschenderweise nehmen alle Verbindungen $\text{LCo}_2(\text{CO})_5$ noch weitere zweizählige Liganden L' auf, was sich allerdings im IR-Spektrum außer einer langwelligen Verschiebung der Absorptionen nicht bemerkbar macht. Es kann somit nicht entschieden werden, welcher Ligand L oder L' einzähnig bzw. zweizähnig gebunden ist. Eine Information darüber, ob C_7H_8 und C_8H_8 nach der Addition von bipy, phen oder DP an das Kobalt σ - oder π -gebunden sind, erhält man nur über das ^1H -NMR-Spektrum. Infolge der Unlöslichkeit der $\text{LL}'\text{Co}_2(\text{CO})_5$ -Komplexe stossen diese Messungen indessen auf erhebliche Schwierigkeiten.

Tabelle 2:

C-O- und $\text{C}=\text{O}$ -IR-Absorptionsbanden. (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs $\text{LCo}_2(\text{CO})_5$ ($\text{L} = \text{C}_7\text{H}_8, \text{C}_8\text{H}_8, \text{TP} = \text{H}_3\text{C}-\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, tripy = 2,2',2"-Tripyridyl) und $\text{LL}'\text{Co}_2(\text{CO})_5$ ($\text{L} = \text{C}_7\text{H}_8, \text{C}_8\text{H}_8$; $\text{L}' = \text{bipy} = 2,2'\text{-Bipyridyl}$, phen = 1,10-Phenanthrolin, DP = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Phase
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$	2011 s-m	1757 m	Cyclohexan
	1994 sst	1742 m	
	1987 st-sst		
	2008 sch	1735 m	fest / KBr
	1968 sst	1718 m	
	1935 sch		
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$	2014 sch	1763 s Verunreinigung?	Benzol (kompensiert)
	1944 sst	1737 m-st	
	1945 m	1725 m-st	

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=O})$	Phase
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$	2021 m	1785 s Verunreinigung	fest / KBr
	1993 sst geringe	1748 m o. Zersetzung?	
	1985 sst Aufspaltung	1727 m	
	1942 m, b	1714 st	
$\text{TPCo}_2(\text{CO})_5$	2025 m	1791 m	Benzol (kompensiert)
	1978 st	1760 s-m	
	1942 sst		
	2027 m	1687 m	fest / KBr
	1965 m		
	1925 sst		
$\text{tripyCo}_2(\text{CO})_5$	1960 sch	1679 m	fest / KBr
	1923 sst		
	1886 sch		
$\text{C}_7\text{H}_8\text{bipyCo}_2(\text{CO})_5$	1961 sch	1678 m	fest / KBr
	1920 sst		
	1877 sch		
$\text{C}_8\text{H}_8\text{bipyCo}_2(\text{CO})_5$	Spektrum zu schlecht,	kann nicht ausgewertet werden.	fest / KBr
$\text{C}_7\text{H}_8\text{phenCo}_2(\text{CO})_5$	1955 sch	1675 m	fest / KBr
	1917 sst		
	1885 sch		

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=O})$	Phase
$\text{C}_8\text{H}_8\text{phenCo}_2(\text{CO})_5$	1975 m-st	1785 m	fest / KBr
	1930 sst	1744 m, b	
$\text{C}_7\text{H}_8\text{DPCo}_2(\text{CO})_5$	2010 ss	1757 s-m	Benzol
	1965 st	1733 sst	(kompensiert)
	1931 ast		
	1950 sch	1752 m, sch	fest / KBr
	1928 sst	1727 m-st	
$\text{C}_8\text{H}_8\text{DPCo}_2(\text{CO})_5$	2012 s	1791 m	Benzol
	1980 m	1760 m	(kompensiert)
	1942 sst		
	2000 sch	1794 m	fest / KBr
	1977 m-st	1760 s-m	
	1933 sst		

EXPERIMENTELLER TEIL

I) Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen werden, sofern nicht anders angegeben, in starkwandigen Einschlußrohren aus Jenaer Glas durchgeführt, die unter Kühlung mit flüssigem N_2 evakuiert, abgeschmolzen und im Trockenschrank in stählernen Schutzhüllen auf die jeweilige Temperatur erwärmt werden. Aus Abb.10 ist die Anordnung zum Füllen der Einschlußrohre mit Dicyan ersichtlich.

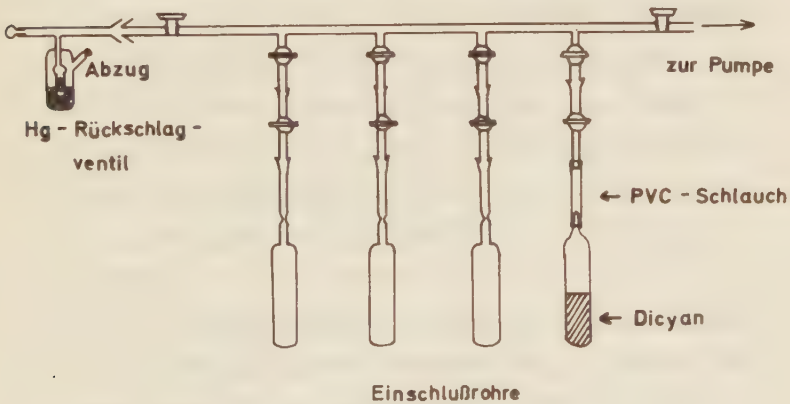


Abb.10

Die handelsüblichen Lösungsmittel müssen vor Gebrauch zur Entfernung von Feuchtigkeit und O_2 über Natriummetall im N_2 -Strom destilliert werden. Die Feinreinigung des Schutzgases erfolgt mit Hilfe einer $CrSO_4$ -Lösung, die Trocknung durch conc. H_2SO_4 , KOH und P_2O_5 .

Nach beendeter Reaktion werden die Einschlußrohre an einer

Geisslerpumpe nach Töpler geöffnet und eventuell entstandene Gase einer Gasanalyse unterzogen.

Die Bestimmung von C, H und N erfolgt durch Mikroelementaranalyse, wobei zur Gewährleistung der quantitativen Verbrennung bei Verbindungen mit Alkali bzw. Phosphor ein Zusatz von V_2O_5 unerlässlich ist. Zur Bestimmung der Metalle müssen die Verbindungen im allgemeinen mehrmals mit 30% H_2O_2 /conc. H_2SO_4 abgeraucht werden; dagegen dürfen Carbonylmetallate des Kobalts nicht mit Säuren aufgeschlossen werden, da hierbei die Metallwerte durch das Freiwerden des flüchtigen Carbonylhydrids zu niedrig ausfallen. In diesem Falle empfiehlt sich ein Aufschluß mit $NaOH/H_2O_2$ bzw. $K_2S_2O_7$.

Natrium wird flammenphotometrisch bestimmt, Quecksilber als Sulfid gefällt und Zinn als SnO_2 zur Wägung gebracht. Die Analyse der Halogene erfolgt durch argentometrische Titration. Für die Phosphorbestimmung müssen die Verbindungen nach E. Wurtzschmitt⁵⁹⁾ mit Na_2O_2 und Äthylenglykol aufgeschlossen werden.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen werden mit einem Beckman IR-7-Doppelstrahl-Infrarot-Spektralphotometer mit NaCl- und CsJ-Austauschoptik aufgenommen. Die flüchtigen Oligolefine analysiert man mit einem Gaschromatographen der Firma Perkin-Elmer (Modell F 6).

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgt kryoskopisch in Benzol, die Leitfähigkeiten werden mit einem Konduktoskop der Firma Lautenschlager, München, ermittelt. Die magnetischen Messungen werden nach Gouy durchgeführt.

59) E. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

II) Darstellung der Ausgangsverbindungen

- 1) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)}_2$ ¹¹⁾ erhält man durch UV-Bestrahlung einer Lösung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und C_5H_6 .
- 2) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CoCOPh}_3$ ²³⁾ wird durch Erwärmen von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)}_2$ mit PPh_3 in Hexan unter Rückfluß dargestellt.
- 3) 2,2',2"-Tripyridyl(tripy) wird in einer sechstufigen Synthese, von der 2-Picolinsäure ausgehend, dargestellt. Die Säure wird mit Äthanol verestert⁶⁰⁾ und der entstandene Picolinsäureäthylester analog der Claisenschen Esterkondensation zum 2-Piconylessigester umgesetzt⁶¹⁾. Dann wird mit Formalin und NH_3 der mittlere Ring aufgebaut, wobei zunächst 3,5-Dicarbäthoxy-1,4-dihydro-2,6-di(2-pyridyl)-pyridin entsteht⁶²⁾. Anschließend wird der mittlere Ring dehydriert. Nach der Verseifung des Esters zur Dicarbonsäure und deren Decarboxylierung erhält man das 2,2',2"-Tripyridyl. Es wird aus wenig Cyclohexan umkristallisiert und durch seinen Schmelzpunkt auf Reinheit geprüft (Smp. 87,5°).
- 4) 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan (DP) und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)äthan (TP). Das bei der Umsetzung von PPh_3 mit Na in flüssigem NH_3 neben NaPh entstehende rote NaPPh_2 setzt sich mit $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ zu $\text{Ph}_2\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-PPh}_2$ (DP)⁶³⁾ und mit $\text{CH}_3\text{-C(CH}_2\text{Cl)}_3$ zu $\text{CH}_3\text{-C(CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (TP)⁶⁴⁾ um.

60) I.P.Wibaut, Rec. 45, 663 (1927).

61) H.Gilman u. H.Broadbent, J. Amer. chem. Soc. 70, 2755 (1948).

62) F.H.Case u. W.Butte, J. org. Chem. 26, 4415 (1961).

63) J.Chatt u. F.A.Hart, J. chem. Soc. (London) 1960, 1378.

64) W.Hewertson u. H.R.Watson, J. chem. Soc. (London) 1962, 1490.

5) $(\text{nor-C}_7\text{H}_8)_2\text{Co}_2(\text{CO})_4$ entsteht nach G.Winkhaus und G.Wilkinson¹³⁾

bei der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Norbornadien in 70%iger
Ausbeute.

6) $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ ²²⁾ wird aus $(\text{nor-C}_7\text{H}_8)_2\text{Co}_2(\text{CO})_4$ und

$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Cyclohexan bei 80°C dargestellt.

III) Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit 2,2',2''Tripyridyl(tripy)
und 1,10-Phenanthrolin(phen)

1) Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit tripy

Einwaage: 630mg (3,55mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ und

930mg (3,56mmol) tripy($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$)

Lösungsmittel: 25 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 160°C

Reaktionszeit: 12 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Die anfangs rote Lösung färbt sich im Laufe der Reaktion unter Abscheidung schöner schwarzer Kristalle von $\text{tripyCo}(\text{CO})_2$ dunkelblau. Nach dem Absaugen auf einer G 3-Fritte und gründlichem Waschen mit C_6H_6 erhält man die Verbindung analysenrein.

Ausbeute: 1180mg (81% d. Th.)

($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$) $\text{Co}(\text{CO})_2$ (347,93)

Ber: Co 16,94; C 58,63; H 3,16; N 12,07;

Gef: Co 16,73; C 58,04; H 3,24; N 11,84.

$\text{tripyCo}(\text{CO})_2$ ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Eine Leitfähigkeitsmessung ist deshalb unmöglich.

Magnetische Messung nach Couy:

$$\chi_g = 3,31 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 1,65 \text{ B. M.}$$

2) Oxidation von $\text{tripyCo}(\text{CO})_2$ zu $\text{JCo}(\text{CO})_2\text{tripy}$

Einwaage: 250mg (0,72mmol) $\text{tripyCo}(\text{CO})_2$ und

92mg (0,37mmol) J_2

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 20°C

Reaktionszeit: 12 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Da die Ausgangsverbindung in Benzol schwerlöslich ist, muß dieselbe mit der benzolischen Jodlösung kräftig geschüttelt werden.

Das ebenfalls schwerlösliche, braune $\text{JCo}(\text{CO})_2\text{tripy}$ erweist sich nach dem Waschen mit Benzol als analysenrein.

Ausbeute: 310mg (91% d. Th.)

$\text{JCo}(\text{CO})_2(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)$ (474,83)

Ber: Co 12,41; C 42,96; H 2,32; N 8,85; J 26,74;

Gef: Co 12,34; C 43,13; H 2,77; N 8,45; J 26,21.

Magnetische Messung nach Gouy:

$$\chi_g = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,72 \text{ B. M.}$$

3) Reduktion von $\text{tripyCo}(\text{CO})_2$ mit Natriumamalgam zu $\text{Na}[\text{tripyCo}(\text{CO})_2]$
250mg (0,72mmol) $\text{tripyCo}(\text{CO})_2$ werden 2-3 Stunden mit 10g 0,5%igem Natriumamalgam in THF als Lösungsmittel geschüttelt. Nach beendeter Reaktion ist die Lösung intensiv blaugrün gefärbt. Man dekantiert vom Amalgam ab und filtriert durch eine G 4-Fritte. Anschließend engt man das Filtrat ein und fällt $\text{Na}[\text{tripyCo}(\text{CO})_2]$ mit Petroläther aus.

Ausbeute: 208mg (84% d. Th.)

$\text{Na}[(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (370,92)

Ber: Na 6,20; Co 15,89; C 54,99; H 2,97; N 11,32;

Gef: Na 6,65; Co 15,95; C 54,61; H 3,63; N 10,95.

Leitfähigkeit in Aceton: 6,90mg $\text{Na}[\text{tripyCo}(\text{CO})_2]$ in 20,06ml Aceton

$$\chi_{20} = 0,782 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu = 1080 \text{ l Mol}^{-1}$$

$$\mu = 84,4 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

4) Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit phen

Einwaage: 480mg (2,67mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$

490mg (2,72mmol) $\text{phen}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$

Lösungsmittel: 25 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 80°C

Reaktionszeit: 12 Stunden

Die anfänglich rote Lösung färbt sich im Laufe der Reaktion blaugrün.

Das Reaktionsgemisch von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{phen})_2$ und $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$

wird mit warmem THF aufgenommen, wobei schwarzes kristallines

$\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{phen})_2$ zurückbleibt.

Ausbeute: 250mg $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ (26% d. Th.)

$\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ (589,86)

Bers: Co 19,98; C 56,96; H 2,71; N 9,49;

Gef: Co 19,81; C 56,46; H 2,67; N 9,73.

IV) Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit Natrium-hexamethyl-disilazan

Einwaage: 400mg (2,22mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ und

580mg (3,24mmol) Na-silazid

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionszeit: 12 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Nach dem Abfiltrieren des gebildeten $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCOCN}]$ wird gründlich mit Benzol gewaschen und anschließend die methanolische Lösung dieser Verbindung mit $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ gefällt. Das in allen Lösungsmitteln sehr schwerlösliche $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCOCN}]_2$ wird mit Methanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und unmittelbar analysiert.

$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCoCN}]_2$ (954,57)

Ber: Ni 6,15; Co 12,35; C 62,86; H 3,56; N 11,73;

Gef: Ni 5,81; Co 11,65; C 62,24; H 3,01; N 11,31.

Magnetische Messung nach Gouy:

$$\chi_g = 3,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,65 \text{ B. M.}$$

V) Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ mit Quecksilber, Cadmium und SnCl_2

1) Darstellung von $\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$

Einwaage: 300mg (0,29mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ (DP = 1,2-Bis(diphenylphosphin)-
äthan)
2000mg (9,72mg Atom) Hg

Lösungsmittel: 30 ml THF

Reaktionstemperatur: 120°C

Reaktionszeit: 3 Tage

Gasanalyse: kein CO

Aus der anfänglich dunkelroten Lösung scheidet sich allmählich schwerlösliches gelbes $\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ aus, das nach dem Abfiltrieren durch eine G 3-Fritte, mit THF und mehrmals mit Petroläther gewaschen wird.

Ausbeute: 320mg (89% d. Th.)

$\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)_2$ (1226,33)

Ber: Hg 16,33; Co 9,60; C 54,80; H 3,91; P 10,10;

Gef: Hg 15,71; Co 9,82; C 54,30; H 4,20; P 9,60.

$\text{HgCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich.

2) Darstellung von $\text{CdCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$

Einwaage: 350mg (0,30mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ (DP = 1,2-Bis(diphenylphosphin)-
1000mg (8,89mg Atom) Cd äthan)

Lösungsmittel: 30 ml THF

Reaktionstemperatur: 120°C

Reaktionszeit: 3 Tage

Gasanalyse: kein CO

Aufarbeitung wie unter V,1.

Ausbeute: 340mg (87% d. Th.)

$\text{CdCo}_2(\text{CO})_4(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)_2$ (1138,14)

Ber: Cd 9,88; Co 10,35; C 59,04; H 4,21; P 10,88;

Gef: Cd 9,51; Co 9,95; C 59,27; H 4,53; P 11,12.

$\text{CdCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ ist ebenfalls in allen geläufigen Lösungsmitteln
sehr wenig löslich.

3) Darstellung von $\text{Cl}_2\text{SnCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$

Einwaage: 480mg (0,47mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ (DP = 1,2-Bis(diphenylphosphin)-
100mg (0,53mmol) SnCl_2 äthan)

Lösungsmittel: 30 ml THF

Reaktionstemperatur: 20°C

Reaktionszeit: 8 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Nach beendeter Reaktion, die in einem Schlenkrohr unter Rühren
durchgeführt wird, zieht man das Lösungsmittel ab und nimmt den
Rückstand mit 10 ml CH_2Cl_2 auf. Nach dem Abfiltrieren durch eine
G 3-Fritte, engt man die Lösung ein und fällt das orangerote
 $\text{Cl}_2\text{SnCo}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ mit Petroläther aus. Zur Reinigung wird noch-
mals in Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt.

Ausbeute: 510mg (90% d. Th.)

$\text{Cl}_2\text{SnCo}_2(\text{CO})_4(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)_2$ (1215,33)

Ber: Sn 9,76; Co 9,69; Cl 5,83; C 55,29; H 3,94; P 10,19;

Gef: Sn 9,41; Co 9,27; Cl 5,21; C 54,88; H 4,31; P 9,95.

Leitfähigkeit in Aceton: außerhalb des Meßbereiches

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in C_6H_6)

Ber: 1215,33

Gef: 1176

VI) Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ mit $(\text{CN})_2$

In einem Einschlußrohr mit zwei Abschmelzstellen werden auf 730 mg (0,71mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$ und 20ml Benzol etwa 1g $(\text{CN})_2$ aufkondensiert. Nach dem Zuschmelzen wird das Einschlußrohr in einer stählernen Schutzhülse bei Raumtemperatur etwa 12 - 15 Stunden lang kräftig geschüttelt. Anschließend wird das freigesetzte CO quantitativ bestimmt und die Reaktion weitere 12 Stunden fortgesetzt. Das überschüssige $(\text{CN})_2$ wird abgedampft und die erhaltene braune, feinkristalline Verbindung mehrmals mit Benzol gewaschen. $\text{Co}_2(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{DP})_2$ ist in Aceton und THF nur sehr wenig löslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

Gasanalyse: 27ml (1,21mMol) CO entspr. 2,06 Mol CO/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{DP})_2$
(theor. 2 Mol CO)

Ausbeute: 600mg (82% d. Th.)

$\text{Co}_2(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)_2$ (1021,74)

Ber: Co 11,53; C 65,77; P 12,12; N 2,74; H 4,69;

Gef: Co 11,15; C 65,78; P 11,81; N 2,77; H 4,98.

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

VII) Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Cycloheptatrien C_7H_8 bzw. Cyclo-octatetraen C_8H_8

1) Darstellung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$

Einwaage: 450mg (1,32mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

2150mg (23,4mmol) C_7H_8

Lösungsmittel: 40 ml Ligroin

Reaktionstemperatur: 130°C

Reaktionszeit: 2 Stunden

Die Umsetzung erfolgt in einem Schlenkrohr aus Quarzglas mit aufgesetztem Rückflußkühler, der durch ein Quecksilberventil abgeschlossen wird. Die Lösung wird unter Sieden 2 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man durch eine G 3-Fritte, wäscht mit Ligroin und mehrmals mit Petroläther und trocknet anschließend kurz am Hochvakuum.

Ausbeute: 360mg (77% d. Th.)

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$ (349,86)

Ber: Co 33,69; C 41,16; H 2,29;

Gef: Co 33,21; C 40,84; H 2,80.

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in C_6H_6)

Ber: 349,86

Gef: 315

2) Darstellung von $\text{C}_8\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$

Einwaage: 810mg (2,37mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

2900mg (28,1mmol) C_8H_8

Lösungsmittel: 40 ml Ligroin

Reaktionstemperatur: 130°C

Reaktionszeit: 2 Stunden

Aufarbeitung wie unter VII, 1.

Ausbeute: 750mg (87% d. Th.)

$C_8H_8Co_2(CO)_5$ (361,86)

Ber: Co 32,57; C 43,11; H 2,21;

Gef: Co 32,81; C 43,64; H 2,98.

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in C_6H_6)

Ber: 361,86

Gef: 322

VIII) Umsetzung von $C_7H_8Co_2(CO)_5$ und $C_8H_8Co_2(CO)_5$ mit tripy und TP

(C_7H_8 =Cycloheptatrien, C_8H_8 =Cyclooctatetraen; tripy=2,2',2"-Tri-pyridyl, TP=1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)äthan)

1) Darstellung von $tripyCo_2(CO)_5$

Einwaage: 470mg (1,35mmol) $C_7H_8Co_2(CO)_5$

320mg (1,37mmol) tripy ($C_{15}H_{11}N_3$)

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 80°C

Reaktionszeit: 12 Stunden

Die schwarzen Kristalle von $tripyCo_2(CO)_5$ werden mit Benzol gewaschen.

Ausbeute: 580mg (88% d. Th.)

$(C_{15}H_{11}N_3)Co_2(CO)_5$ (490,86)

Ber: Co 24,01; C 48,90; H 2,24; N 8,56;

Gef: Co 23,78; C 49,22; H 3,01; N 8,03.

Die analoge Umsetzung mit $C_8H_8Co_2(CO)_5$ ergibt die gleiche Verbindung. .

2) Darstellung von $\text{TPCo}_2(\text{CO})_5$

Einwaage: 350mg (1mmol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$

640mg (1,05mmol) TP ($\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{P}_3$)

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 80°C

Reaktionszeit: 12 Stunden

Die anfänglich blaugrüne Lösung färbt sich im Laufe der Reaktion braun. Man engt das C_6H_6 ein und fällt $\text{TPCo}_2(\text{CO})_5$ mit Petroläther aus.

Ausbeute: 700mg (79% d. Th.)

$(\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{P}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_5$ (881,76)

Ber: Co 13,37; C 62,60; H 4,42; P 10,54;

Gef: Co 12,96; C 62,88; H 4,64; P 10,01.

$\text{TPCo}_2(\text{CO})_5$ erhält man auch aus $\text{C}_8\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$ und TP unter denselben Reaktionsbedingungen.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in C_6H_6)

Ber: 881,76

Gef: 843

IX) Umsetzung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$ und $\text{C}_8\text{H}_8\text{Co}_2(\text{CO})_5$ mit bipy, phen und DP

Die Reaktionsbedingungen dieser Umsetzung sind die gleichen wie unter VIII beschrieben. Die bipy- und phen-haltigen Komplexe kristallisieren unmittelbar aus, während die DP-Verbindungen aus der benzolischen Lösung mit Petroläther ausgefällt werden müssen. Die Analysenergebnisse und Ausbeuten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 31

	Ausbeuten	Analysen, %									
		Co		C		H		N		P	
		ber	gef	ber	gef	ber	gef	ber	gef	ber	gef
$C_7H_8bipyCo_2(CO)_5$	63 %	23,29	23,61	52,19	52,22	3,16	3,25	5,54	4,96	----	----
$C_7H_8phenCo_2(CO)_5$	60 %	22,24	22,31	54,35	54,58	3,02	2,99	5,23	5,26	----	----
$C_7H_8DPCo_2(CO)_5$	71 %	15,76	15,37	60,93	60,48	4,28	5,01	----	----	8,28	8,72
$C_8H_8bipyCo_2(CO)_5$	67%	22,75	23,65	53,30	52,10	3,09	3,27	5,41	5,98	----	----
$C_8H_8phenCo_2(CO)_5$	62 %	21,75	21,52	55,36	54,83	2,95	2,93	5,17	5,68	----	----
$C_8H_8DPCo_2(CO)_5$	82 %	15,51	15,78	61,60	61,40	4,21	4,32	----	----	8,15	8,70

(bipy = $C_{10}H_8N_2$, phen = $C_{12}H_8N_2$, DP = $C_{26}H_{24}P_2$)

Molekulargewichtsbestimmungen (kryoskopisch in C_6H_6)

$C_7H_8DPCo_2(CO)_5$

ber: 747,80

gef: 680

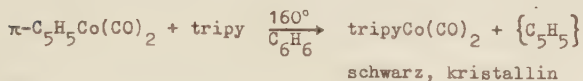
$C_8H_8DPCo_2(CO)_5$

ber: 759,80

gef: 697

Z u s a m m e n f a s s u n g

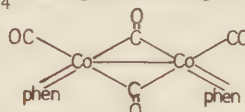
Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von π -Cyclopentadienyl-kobalt-dicarbonyl π -C₅H₅Co(CO)₂ gegenüber verschiedenen N- und P-Liganden untersucht. Während die Umsetzung dieser Verbindung mit dem dreizähligen N-Liganden 2,2',2"-Tripyridyl (tripy) quantitativ zum paramagnetischen (1,65 B. M.) tripyCo(CO)₂ mit C_{2v}-Symmetrie führt,



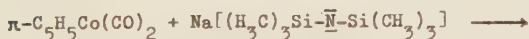
ist es nicht möglich, den C₅H₅-Rest durch den ebenfalls dreizähligen P-Liganden 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethyl)äthan (TP) zu ersetzen.

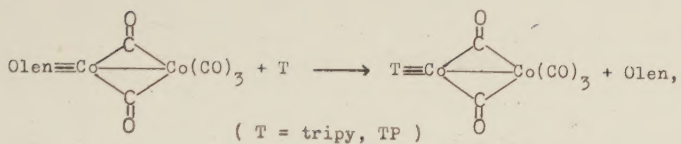
tripyCo(CO)₂ läßt sich einerseits mit Jod zum ebenfalls paramagnetischen (2,72 B. M.), pseudooktaedrisch strukturierten, braunen JCo(CO)₂tripy oxydieren, andererseits mit Natriumamalgam zum diamagnetischen, blauschwarzen Na[tripyCo(CO)₂] reduzieren.

Im Gegensatz zum dreizähligen tripy setzt sich π -C₅H₅Co(CO)₂ mit dem zweizähligen 1,10-Phenanthrolin (phen) im wesentlichen zum bereits bekannten [Co^{+I}(phen)₃][Co^{-I}(CO)₄] um; gleichzeitig ent-

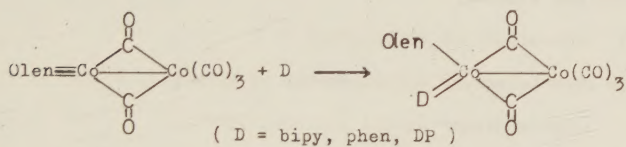
steht in einer Nebenreaktion das dimere  Co₂(CO)₄(phen)₂, das sich vom Co₂(CO)₈ durch Ersatz von je 2 endständigen CO-Gruppen durch phen ableitet.

Bei der Umsetzung von π -C₅H₅Co(CO)₂ mit Natrium-hexamethyl-disilazan in Benzol läßt sich gemäß,





austauschen lassen, entstehen mit den zweizähligen Liganden bipy, phen und DP gemischte Verbindungen,



in denen, wie im Falle des $\text{Olen}(\text{DP})\text{Co}_2(\text{CO})_5$ -Komplexes nachgewiesen werden konnte, die Oligoolefine nur eine Koordinationsstelle besetzen. Das Vorliegen von 2 CO-Brücken zwischen den Kobaltatomen und von 3 endständigen CO-Gruppen an einem der beiden Co-Atome, konnte durch die IR-Spektren eindeutig nachgewiesen werden.

Lebenslauf

Klaus-Dieter Schwarzmichel,
geboren am 30. August 1940 in Brunn
als Sohn des Disponenten Egon Schwarzmichel
und seiner Ehefrau Gertrude, geb. Puchyrz.
Seit August 1967 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1946 - 1951 Volksschule in Wallersdorf

1951 - 1960 Oberrealschule Martin-Behaim in Nürnberg, Reife-
zeugnis dieser Schule vom Juli 1960.

Seit dem Wintersemester 1960/61 Studium der Chemie an der
Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 9. Dezember 1963

Diplomchemiker-Hauptexamen am 15. Juli 1967

Diplomarbeit vom Juli 1966 - Juli 1967:

"Zur Kenntnis der Reaktionsweisen verschiedener Kohlenoxid-
Komplexe mit Jodcyan und Dicyan."

Vom 1. März 1967 bis 31. März 1968 studentische bzw.
wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. April 1968 Verwalter
der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten
am Institut für Anorganische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hög, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
